

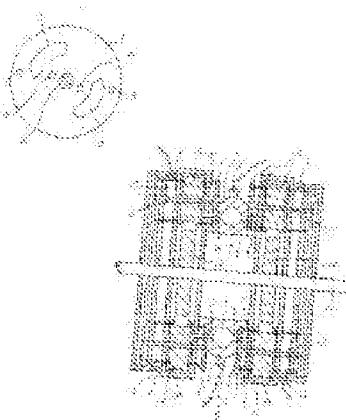
REGULATION OF COMPRESSED AND EXPANDED GAS IN ENGINE AND WEDGE CONTROLLING ROTARY DISC DEVICE**Publication number:** JP62034937 (B)**Publication date:** 1987-07-29**Inventor(s):** KAWAMURA JINEI**Applicant(s):** KAWAMURA JINEI**Classification:****- international:** F02C5/00; F02B53/00; F02G3/00; F02C5/00; F02B53/00; F02G3/00**- European:****Application number:** JP19790069737 19790604**Priority number(s):** JP19790069737 19790604**Also published as:**

JP55161944 (A)

JP1426930 (C)

Abstract of JP 55161944 (A)

PURPOSE: To make an engine perform four strokes of intake, compression, expansion and exhaust by interposing each half area of a rotary disc between suction/ compression and ignition remaining cylinders and between ignition remaining and expansion exhaust cylinders. **CONSTITUTION:** In the state where a gas through hole 3 in each rotary disc 1 located between a suction/compression cylinder 13 and an ignition remaining cylinder 13 and an ignition remaining cylinder 6 meets a gas supply passage 9 connected to an ignition remaining chamber 7, gas is sucked from a suction room 16 and carried into the ignition remaining chamber 7. Simultaneously each rotary disc 1 disposed between the ignition remaining cylinder 6 and the expansion/exhaust cylinder 14 is turned to cut off outflow of gas from the ignition remaining chamber 7.; A pressure in the chamber 7 rises enough to fire an ignition plug 8. At nearly the same time, each rotary disc 1 cuts off the gas supply passage 9 to meet the gas through hole 3 in each rotary disc 1' with the gas supply passage 10. Explosion of gas directly turns a rotary in the expansion/exhaust cylinder 15 to drive a main shaft 11.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-34937

⑫ Int. Cl. 6

C 08 L 25/02
 B 29 S 7/42
 C 08 L 35/06
 51/04

識別記号

序内整理番号

7602-4J
 7425-4P
 7167-4J
 6681-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 熟可塑性樹脂組成物の製造方法

⑮ 特願 昭60-174003

⑯ 出願 昭60(1985)8月9日

⑰ 発明者 楠田 茂一郎 滝川市中村1135 電気化学工業株式会社滝川工場内

⑰ 発明者 山田 直之 滝川市中村1135 電気化学工業株式会社滝川工場内

⑰ 発明者 狩野 雄 滝川市中村1135 電気化学工業株式会社滝川工場内

⑰ 出願人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

⑰ 代理人 弁理士 井上 雅生

明細書

1. 発明の名称

熟可塑性樹脂組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

下記 A、B、C、D、E 成分より成る熟可塑性樹脂組成物を、フィードロとペントロの割の一部に、樹脂に直交する断面が多角形又は一部角部から成る幾何多角形のシリンダーと、対応位置のスクリューの断面が多角形もしくは一部角部から成る幾何多角形のスクリューより成る混練ゾーンを有する 1 軸特許押出機を用いて製造する方法。

A 成分：芳香族ビニル単量体 50～80重量%、無水マレイン酸 5～40重量%、及びこれらと共に重合可能なビニル単量体 0～30重量%から成る共重合体とアンモニア及び／又は第1級アミンと反応させて得たイミド化重合体。

B 成分：ゴム状重合体 3～40重量部に対し、芳香族ビニル単量体 50～80重量%、不飽和ジカルボン酸無水物 5～40重量%及びこれらと共に重合可能なビニル単量体 0～30重量%からなる単量体混合

物 60～80重量部をグラフト重合させた共重合体にアンモニア及び／又は第1級アミンを反応させたイミド基を有するゴム状性イミド化重合体。

C 成分：ゴム状重合体 3～40重量部に対し、芳香族ビニル単量体 40～100 重量%、シアン化ビニル単量体 0～40重量%及びこれらと共に重合可能なビニル単量体 0～40重量%からなる単量体混合物 20～80重量部を共重合させたグラフト共重合体。

D 成分：芳香族ビニル単量体 40～100 重量%、シアン化ビニル単量体 0～40重量%及びこれらと共に重合可能なビニル単量体 6～10重量%からなる共重合体。

E 成分：0～20重量%の共重合成分を含むポリ塗化ビニル樹脂。

ただし、それらの配合割合は (A) 成分及び／又は (B) 成分が 10～30重量%、(C) 成分が 10～60重量%、(D) 成分が 0～60重量%、(E) 成分が 30～80重量%とする。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

特開昭62-34937 (2)

本発明は耐熱性、難燃性、耐衝撃性にすぐれた
塗装系熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。
従来の技術

ポリ塗化ビニル樹脂は本来難燃性であり、しかも
他のプラスチックと比較して安価であるため多くの
用途に用いられている。しかし塗化ビニル樹
脂は脆く、特に低温における耐衝撃性が低いとい
う大きな欠点がある。

かかるポリ塗化ビニルの欠点を改良する手段と
して A B S、熱可塑性ポリウレタン、ニトリルゴ
ム、エチレン-酢酸ビニル共重合体などを複合混
成して用いることが提案されている。A B Sとポ
リ塗化ビニルの配合物は事実、難燃 A B S樹脂と
してテレビや、OA機器、キャッシュレジス
ター、オーディオ製品等の各種電気機器の難燃性
のハザリングとして使われているが、軟化温度が
低い為、使用中に熱変形を起したり、輸出時に船
倉でやはり変形したりする危険性がある為、使用
が制約されていた。

発明が解決しようとする問題点

3

ン酸無水物 5～40重量%及びこれらと共重合可能
なビニル単量体 0～30重量%からなる単量体混合物
60～87重量部をグラフト重合させた共重合体に
アンモニア及び/又は第1級アミンを反応させた
イミド基を有するゴム変性イミド化重合体。

C成分：ゴム状重合体 3～80重量部に對し、芳香族
ビニル単量体 40～100 重量%、シアン化ビニ
ル単量体 0～40重量%からなる単量体混合物
20～97重量部を共重合させたグラフト共重合体。

D成分：芳香族ビニル単量体 40～100 重量%、
シアン化ビニル単量体 0～40重量%及びこれらと
共重合可能なビニル単量体 0～40重量%からなる
共重合体。

E成分：0～20重量%の共重合成分を含むポリ
塗化ビニル樹脂。

ただし、それらの配合割合は(A) 成分及び/又
は(B) 成分が10～80重量%、(C) 成分が10～80重
量%、(D) 成分が0～60重量%、(E) 成分が80～
30重量%とする。

5

本発明は、耐熱性、難燃性、耐衝撃性にすぐ
れ、且つ射出成形、押出加工、真空成形等の切さ
成形加工が容易な塗装系熱可塑性樹脂において好
適な製造方法を提供するものである。

問題点を解決するための手段

本発明は、下記 A、B、C、D、E 成分より成
る熱可塑性樹脂組成物を、フィードロとペントロ
の間の一部に、前線に直交する断面が多角形又は
一部曲面から成る眾多角形のシリナーと、對
応位置のスクリューの断面が多角形もしくは一部
曲面から成る眾多角形のスクリューより成る認
識ゾーンを有する 1 軸供給押出機を用いて製造す
る方法である。

A成分：芳香族ビニル単量体 50～80重量%、無
水マレイン酸 8～40重量%、及びこれらと共重合
可能なビニル単量体 0～30重量部から成る共重合
体とアンモニア及び/又は第1級アミンと反応さ
せて得たイミド化重合体。

B成分：ゴム状重合体 3～40重量部に對し、芳
香族ビニル単量体 50～90重量%、不飽和カルボ
ニル酸

4

作用

以下本発明の構成要件と作用と共に説明す
る。

先づ(A) 成分はイミド化重合体であり、(B) 成
分はゴム変性イミド化重合体である。これらの成
分は組成物の軟化点を向上させる。組成物中(A)
成分及び/又は(B) 成分が10～80重量%必要であ
る。

各成分中の芳香族ビニル単量体としてはたとえ
ばα-メチルステレン、ビニルトルエン、テーブ
チルステレン、ハロゲン置換ステレン、スチレン
及びそれらの混合物が代表的である。

不飽和カルボン酸無水物としてはマレイン
酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸等
の無水物があり、マレイン酸無水物が特に好ま
しい。

またこれらと共重合可能なビニル単量体とし
てはアクリルニトリル、メタクリロニトリル、カ
ーラクロアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量
体、メチルアクリル酸エチル、エチルアクリル

6

特開昭62-34937 (3)

酸エステル、ブチルアクリル酸エステル等のアクリル酸エステル単量体、メチルメタクリル酸エステル、ニチルメタクリル酸エステル等のメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸単量体、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アセチフチレン及び α -ビニルカルバゾール等であってこれらの中でアクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸などの形態体が好適である。

本発明のイミド化反応に用いるアンモニアや第1級アミンは熱水又は水溶液のいずれの状態であってもよく、また第1級アミンの例としてメチルアミン、ニチルアミン、 α -ブロピルアミン、iso-ブロピルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、シクロヘキシルアミン等のアルキルアミン、およびこれらのクロル又はプロム置換アルキルアミン、アニリン、トリルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミンおよびクロル又はプロム置換アニリン等のハロゲン置換芳香族アミンがあげられる。

?

2、エチレン-ブロピレン共重合体、エチレン-ブロピレン-ジエン共重合体、ブタジエンと芳香族ビニルとのブロック共重合体、アクリル酸エステル単量体及びアクリル酸エステルとこれと共重合可能なビニル単量体との共重合体等が用いられる。

又、シアノ化ビニル単量体として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等があり、特にアクリロニトリルが好ましい。

またこれらと共重合可能なビニル単量体としてはメチルアクリル酸エステル、エチルアクリル酸エステル、ブチルアクリル酸エステル等のアクリル酸エステル単量体、メチルメタクリル酸エステル、エチルメタクリル酸エステル等のメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸単量体、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アセチフチレンおよび α -ビニルカルバゾール等があげられる。これらの中でもメチルメタクリル酸エステル、アクリル酸、メ

られる。

(A) 成分及び(B) 成分については、たとえば特開昭57-55801、特公昭59-43494、特願昭59-210514等で開示されている方法で製造することができる。

次に(C) 成分はゴム状グラフト共重合体であり、主として組成物に耐候性を付与する。組成物中の(C) 成分の配合割合は10~60重量%である。(D) 成分の配合割合が10重量%未満では耐候性が低下してろくな実用的でない。又60重量%超では難燃性又は耐熱性が低下し、目的を達しない。

(D) 成分は全体の系の流動性の調節のために使用するもので、組成物中8~60重量%の範囲で用いることができる。

(C) 成分及び(D) 成分に用いる芳香族ビニル単量体及び共重合可能なビニル単量体は(A) 成分で示したものと同様のものが使用できる。

又ゴム状重合体としてはブタジエン重合体、ブタジエンと共重合可能なビニル単量体との共重合

B

タクリル酸が特に好ましい。

(C) 成分及び(D) 成分は、たとえば特公昭59-13494号で開示されている方法で製造することができる。

次に(D) 成分のポリ塩化ビニル樹脂は、結び水をポリマー又は20重量%迄の量成分を含む共重合体を指す。上記他成分としては、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、オレフィン等が代表的である。ポリ塩化ビニル樹脂は市販のものを使用することができる。組成物中30~80重量%配合し、難燃性を付与するものである。

次に本発明組成物の好ましい製造法としては、A、B、C、D、E成分より成る熱可塑性樹脂組成物を、フィードロとペントロの間の一部に、軸線に直交する断面が多角形又は一端曲面から成る幾重多角形のシリンダーと、対応位置のスクリューの断面が多角形もしくは一端曲面から成る幾重多角形のスクリューより成る混練ゾーンを有する1軸斜燃押出機を用いて製造する方法を示すことができる。

10

-263-

特開昭62-34937 (4)

本発明の組成物の各ポリマー成分の軟化点は、荷重 5 kg の場合のビカット軟化温度で示すと、例えば

A 成分	約 160 °C
B //	130 °C
C //	室温以下
D //	約 85 °C
E //	約 75 °C

と大きく異っておりかつ大きく離れている。

これらの成分同志の混合を通常の円形の断面のシリンダーから成る 1 軸押出機で行なうと、先に D 成分や E 成分の低き低温化点成分が接触してしまい、その中を A や B の高い高軟化点成分が石ころ状に盛り様な状態になるため、高温化点成分に剪断がかからず、溶けないままとなる為、均一な混合物を得られにくい。

従って得られた組成物の耐熱性は不充分であり、耐衝撃性も低く、実際の成形時には未溶融物に起因するフッショウも発生した。そこでこれらの混合方法について種々検討した結果フィードは

11

フィードにより未反応の单量体の定量を行ない、混合率および混合体中の無水マレイン酸の含有率を算出した。残りの反応液にメチルエチルケトン 150 部を加え室温まで冷却し、これを繰り返すしながらメタノール 800 部に注ぎ、遠別後乾燥し白色粉末状の無水マレイン酸共重合体を得た。

(b) イミド化重合体の製造

(a) 得られた無水マレイン酸共重合体 80 部、トリエチルアミン 0.8 部をオートクレーブ中にメチルエチルケトン 70 部に溶解し、これに無水マレイン酸基に対し 1.05 倍モル当量のアニリン 0.68 部を加え 130 °C で 7 時間反応を行なった。反応溶液を室温まで冷却し、繰り返すながらメタノール 800 部に注ぎ、遠別後乾燥しイミド化重合体を得た。IR 分析より酸無水物基のイミド基への転化率は 99% であった。

実験例(2) 成分 B の製造

(a) ゴム状重合体に芳香族ビニル-無水マレイン酸系をグラフトさせた共重合体の製造

搅拌器を備えたオートクレーブ中にステレン

に引き続きすぐに多角形のスクリュー/シリンドラーから成る螺線機構をもつ押出機を用い、フィードされたペイダーがすぐに半ゲル化の状態で強力に剪断される様にする事により、均一な混合物が得られる事がわかった。該当する押出機はたとえば、KVC型押出機(ナカタニ機械、参考資料 1)、三菱日立押出機(三菱重工、参考資料 2)である。

以下実験例を挙げて本発明を説明する。なお、実験例中の部はいずれも重量部で表した。

実験例 1

実験例(1) 成分 A の製造

(a) 芳香族ビニル-無水マレイン酸共重合体の製造

搅拌器を備えたオートクレーブ中にステレン 75 部を充込み系内を窒素ガスで置換した後温度 80 °C に加熱した。これに無水マレイン酸 25 部、ベンゾイルパーオキサイド 0.2 部をメチルエチルケトン 50 部に溶解した溶液を 10 時間で添加した。添加後さらに 2 時間、温度 80 °C に保った。熟成後白色の反応液の一部をサンプリングしてガスクロマトグラ

12

(以下 同じ略) 75 部、メチルエチルケトン(以下 MEC と略) 100 部、小片状に切断したポリブタジエン 10 部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、室温で一夜夜脱脂ゴムを溶解させた。温度を 80 °C とした後、無水マレイン酸(以下 MMA と略) 25 部とベンゾイルパーオキサイド 0.2 部を MEC 30 部に溶解した溶液を 6 時間で連続的に添加した。添加後さらに 2 時間温度を 80 °C に保った。熟成後白色の反応液の一部をサンプリングしてガスクロマトグラフィーにより未反応の单量体の定量を行ない、混合率及び重合体中の MMA の含有率を算出した。残りの反応液に MEC 150 部を加え室温まで冷却し、これを繰り返すながらメタノール 800 部中に注ぎ、遠別後乾燥し、白色粉末状のグラフト共重合体を得た。

(b) ゴム状イミド化共重合体の製造

(a) 得られたグラフト共重合体 50 部をオートクレーブ中で MEC 70 部に溶解し、これに無水マレイン酸基に対し 1.02 倍モル当量のアニリン 7.12 部、トリエチルアミン 0.1 部を加え、130 °C で 8

13

-264-

14

特開昭62-34937(5)

時間反応させた。反応容器を室温まで冷却し、微しく攪拌したメタノール 300部に注ぎ析出、離別、乾燥し、イミド化共重合体を得た。MNB分級より酸無水物基のイミド基への転化率は99%であった。

実験例(3) 成分Cの製造

ゴム変性共重合体の製造

ポリブタジエンラテックス65部(固形分50%、平均粒径0.05μ、ゲル各率30%)、ステアリン酸ソーダ1部、ソルブムホルムアルデヒドスルホキシレート0.1部、テトラソジウムエチレンジアミンテトラアセチックアシッド0.03部、硫酸第一鉄0.003部及び水200部を65℃に加熱し、これにアクリロニトリル(以下ANと略)30%及びSt 70%よりなる単量体混合物35部、レードデシルメルカプタン0.14部、キニメンハイドロバーオキサイド0.1部を4時間で連続添加し、さらに添加終了後65℃で1.5時間重合した。重合率は86%に達した。得られたラテックスに酸化防止剤を添加した後、酸化カルシウムで発泡し、水洗、乾燥後白色粉末の共重合体を得た。

15

同様としてグラフト共重合体を得た。

実験例(4) 成分Dの製造

芳香族ビニルを必須成分とする熱可塑性共重合体の製造

AN 25部、St 75部、ステアリン酸ソーダ2.5部、レードデシルメルカプタン0.6部及び純水200部を加えた混合物を70℃まで加熱し、これに過硫酸カリウム0.05部を添加し重合を開始させた。重合開始から5時間後にさらに過硫酸カリウム0.02部を添加し、温度を75℃に昇温して3時間保ち、重合を完結させた。重合率は87%に達した。得られたラテックスを酸化カルシウムで発泡し、水洗、乾燥後白色粉末の共重合体を得た。

実験例(5)

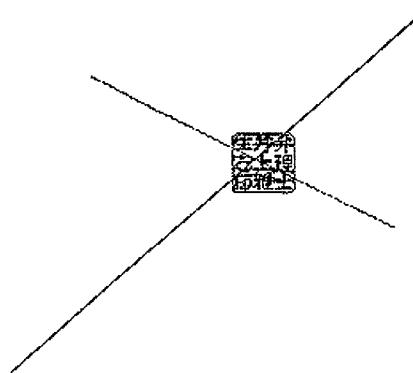
(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分、(E) 成分(デンカビニルSS-Y)を第1表に示したポリマー成分の量比でブレンドし、ポリマー成分100部に対して下記の量の添加剤を加え、

オクチルスズマレート

(勝田化工製、TM-1885) 1.0部

16

複合溶剤(ヘンケル社製、GH-4)
1.0部
滑剤(ヘキスト社製、DP 400) 0.2部
オクタデシル-3-(3、5-ジタシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット 0.2部
このブレンド物を押出機により押出し、ペレット化した。
この様にして得られたペレットの性状を測定して第1表に示した。



17

-265-

第1表

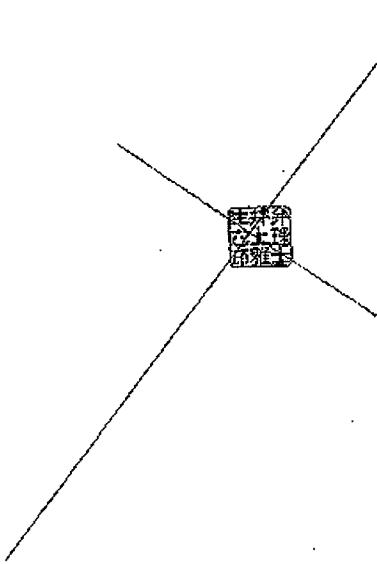
例	成 分				ジカル化反応度 (kg ⁻¹ dm ⁻¹ /cm)	自己燃火性	燃合溶剤
	A	B	C	D			
比較例1	5	-	20	25	50	X	
実験例1	10	-	15	25	50	46	
" 2	-	10	20	20	50	85	
" 3	-	20	15	15	50	88	
" 4	-	30	15	5	50	100	
" 5	-	40	10	4	50	110	
比較例2	-	-	20	5	25	60	X
" 6	-	-	20	25	45	10	90
" 7	-	-	20	25	35	20	86
" 8	-	-	25	25	50	27	28
" 9	-	-	25	25	50	22	28
" 10	-	-	25	25	50	22	X

●ジカル化反応度……新塗5kg
●自己燃火性……1.5mm厚X12mm幅のたんぱく型試片に10秒間燃え、火を放がけて5秒以内に燃えた物をOとした。
(UL 94 V-1に準拠)

特開昭62-34937 (6)

実験例(8)

実験例(5)で得られたブレンド物をヘンシェルで混拌混合し、下段の押出機でペレット化し物性を測定した。これを第2表に示す。



19

発明の効果

以上示したとおり、本発明は、適正な組合せ及び配合量の組成物の製造において、特定の押出機を用いることにより、バテンスよくすぐれた耐熱性、衝撃強度、難燃性を有する組成物を製造することができ、発明の効果は顯著である。

代理人弁理士 井上雅生

21

第2表

No.	①	②	③	④	⑤
押出機	1輪押出機 フルブリード (5mmφ)	1輪押出機 ターボメーテ (5mmφ)	ナガタニ NYC 押出機 (65mmφ)	ナカダニ NYC 押出機 (65mmφ)	三菱日M 押出機 (50mmφ)
ビカット軟化温度 (°C)	73	74	95	100	98
アイジット耐壓値 (kg・cm/㎠)	15	16	20	22	19
フラッシュの有無	有	有	無	無	無
総合評価	×	×	○	○	○

20

特許出願主

昭和66年 8月15日

特許庁長官 殿

1. 事務の表示 60-174403

昭和60年 8月 8日提出の特許願(2)

2. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物の製造方法

3. 簡正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

名称 (829)電気化学工業株式会社

代表者 稲 原 晃

4. 代理人 〒101

住所 東京都千代田区有楽町二丁目19番地4

上田ビル

氏名 (847)弁理士 井上雅生

電話 03(294)1031



5. 簡正の対象

明細書の特許請求の範囲の権、及び発明の詳細な説明の権



特開昭62-34837(7)

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第4頁18~17行を次の様に訂正する。

「可能なビニル単量体0~30重量%から成る共重合体にアンモニア及び/又は第1級アミンを反応させ」

以上

別 紙

「2. 特許請求の範囲

下記A、B、C、D、E成分より成る熱可塑性樹脂組成物を、フィードロとベントロの間の一部に、触線に直交する断面が多角形又は一部曲面から成る疑似多角形のシリンドーと、対応位置のスクリューの断面が多角形もしくは一部曲面から成る疑似多角形のスクリューより成る混練ゾーンを有する1軸特殊押出機を用いて製造する方法。

A成分：芳香族ビニル単量体50~80重量%，無水マレイン酸5~40重量%，及びこれらと共に重合可能なビニル単量体0~30重量%から成る共重合体にアンモニア及び/又は第1級アミンを反応させて得たイミド化重合体。

B成分：ゴム状重合体3~40重量部に対し、芳香族ビニル単量体50~80重量%，不飽和カルボン酸無水物5~10重量%及びこれらと共に重合可能なビニル単量体0~30重量%からなる単量体混合物80~97重量部をグラフト重合させた共重合体にアンモニア及び/又は第1級アミンを反応させた

2

3

イミド基を有するゴム複合イミド化重合体。

C成分：ゴム状重合体3~60重量部に対し、芳香族ビニル単量体40~100重量%，シアン化ビニル単量体0~40重量%及びこれらと共に重合可能なビニル単量体0~40重量%からなる単量体混合物20~87重量部を共重合させたグラフト共重合体。

D成分：芳香族ビニル単量体40~100重量%，シアン化ビニル単量体0~40重量%及びこれらと共に重合可能なビニル単量体0~40重量%からなる共重合体。

E成分：0~20重量%の共重合成分を含むポリ塩化ビニル樹脂。

ただし、これらの配合割合は(A)成分及び/又は(B)成分が10~80重量%，(C)成分が10~80重量%，(D)成分が0~80重量%，(E)成分が30~80重量%とする。」

4

—267—